



**Ministero delle Attività Produttive**  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N.  
MI2001 A 001193



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li .....

17 FEB. 2003

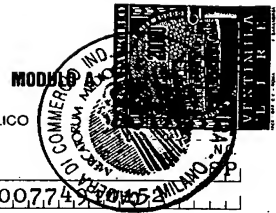
IL DIRIGENTE

**Sig.ra E. MARINELLI**

**AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**

**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA**

**DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO**



**A. RICHIEDENTE (I)**

1) Denominazione SAES GETTERS S.p.A.  
 Residenza LAINATE (MI) codice 00774/820105  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

**B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.**

cognome nome Silvano Adorno, Antonio Pizzoli et al. cod. fiscale \_\_\_\_\_  
 denominazione studio di appartenenza SOCIETA' ITALIANA BREVETTI S.p.A.  
 via Carducci n. 8 città MILANO cap 20123 (prov) MI

**C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario** \_\_\_\_\_ **come sopra** \_\_\_\_\_  
 via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

**D. TITOLO** classe proposta (sez/cl/scd) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
"METODO PER LA MISURA MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITA' IONICA DEL-  
LA CONCENTRAZIONE DI ACQUA IN ARGON, IDROGENO, AZOTO E ELIO"

**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:** SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

**E. INVENTORI DESIGNATI** cognome nome  
 1) PUSTERLA Luca 3) SUCCI Marco  
 2) BONUCCI Antonio 4) STIMAC Robert

**F. PRIORITÀ**  
 nazione o organizzazione \_\_\_\_\_ tipo di priorità \_\_\_\_\_ numero di domanda \_\_\_\_\_ data di deposito \_\_\_\_\_ allegato S/R \_\_\_\_\_  
 1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

**SCIoglimento RISERVE**  
 Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

**G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione** \_\_\_\_\_

**H. ANNOTAZIONI SPECIALI**

**BEST AVAILABLE COPY**



**DOCUMENTAZIONE ALLEGATA**

N. es. \_\_\_\_\_  
 Doc. 1) 2 PROV n. pag. 14 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) \_\_\_\_\_  
 Doc. 2) 2 PROV n. tav. 02 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) \_\_\_\_\_  
 Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale \_\_\_\_\_  
 Doc. 4) 0 RIS designazione inventore \_\_\_\_\_  
 Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano \_\_\_\_\_  
 Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione \_\_\_\_\_  
 Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente \_\_\_\_\_

**SCIoglimento RISERVE**  
 Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale lire TRECENTOESSANTACINQUEMILA.=  
 COMPILATO IL 06/06/2001 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) Il Mandatario obbligatorio  
 CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

**Ing. Silvano ADORNO**  
 N° iscr. Albo 178 BM

**UFFICIO PROVINCIALE IND.-COMM.-ART. DI C.C.I.A.A. MILANO** MI2001A 001193 codice 15

**VERBALE DI DEPOSITO** NUMERO DI DOMANDA \_\_\_\_\_ Reg. A. \_\_\_\_\_

L'anno duemilauno il giorno SEI del mese di GIUGN O

Il(i) richiedente(i) sopradenominato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto \_\_\_\_\_

**I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE** \_\_\_\_\_



**IL DEPOSITANTE**

**L'UFFICIALE ROGANTE**

**M. CORTONESI**

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2001A 001193

REG. A

DATA DI DEPOSITO 10/06/2001NUMERO BREVETTO DATA DI RILASCIO 11/11/1111

## D. TITOLO

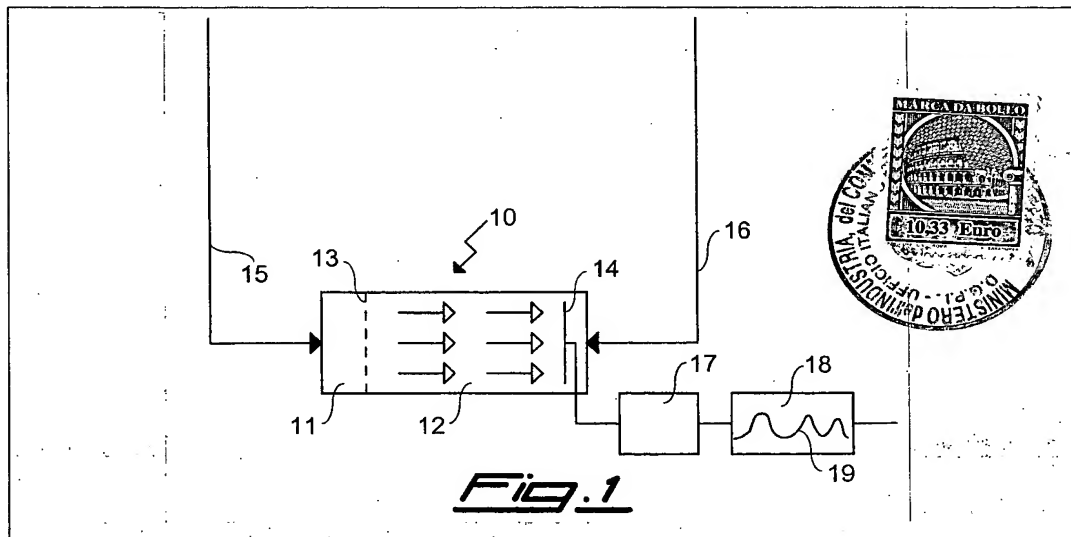
"METODO PER LA MISURA MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITA' IONICA DEL-  
LA CONCENTRAZIONE DI ACQUA IN ARGON, IDROGENO, AZOTO E ELIO"

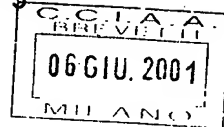
## L. RIASSUNTO

Metodo per misurare mediante spettroscopia di mobilità ionica concentrazioni relativamente elevate di acqua in argon, idrogeno, azoto e elio, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi operative:

- immettere il gas in analisi in uno strumento IMS (10) con un controflusso di gas puro;
- ricavare un segnale (19) variabile nel tempo e proporzionale al numero degli ioni rilevati da un rivelatore di ioni (14) dello strumento IMS (10);
- determinare due intervalli di tempo (A, B) corrispondenti ai tempi di volo nello strumento IMS (10) degli ioni  $H_3O^+$  e  $(H_2O)_2^+$ ;
- ricavare i picchi di tale segnale (19) nei due intervalli di tempo (A, B) determinati;
- calcolare la concentrazione di acqua nel gas in analisi in funzione del rapporto tra le intensità dei due picchi ricavati nel segnale (19).

## M. DISEGNO





**DESCRIZIONE** dell'invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER LA MISURA MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITÀ  
IONICA DELLA CONCENTRAZIONE DI ACQUA IN ARGON, IDROGENO,  
AZOTO E ELIO"

a nome della ditta italiana SAES GETTERS S.p.A., con sede in Lainate (Milano)

---

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per la misura mediante spettroscopia di mobilità ionica della concentrazione di acqua in argon, idrogeno, azoto e elio.

Questi gas sono ampiamente impiegati nell'industria dei semiconduttori, come gas di trasporto in cui vengono diluite specie reattive o come gas di supporto per la formazione del plasma nei processi di deposizione catodica (in particolare, per questi usi si impiegano elio e argon), sia anche come veri e propri reagenti nel processo (in particolare nel caso dell'azoto). Tra questi gas, quello di maggiore importanza industriale è l'argon: nel resto del testo si farà quindi riferimento principalmente a questo gas, ma l'invenzione può essere applicata con uguali risultati anche agli altri gas citati.

La purezza dell'argon impiegato nell'industria dei semiconduttori è di fondamentale importanza; infatti, contaminanti eventualmente presenti nei reagenti o nell'ambiente di reazione possono essere incorporati nei dispositivi a stato solido, alterandone le proprietà elettriche o magnetiche e dando luogo quindi a scarti di produzione.

La purificazione dell'argon è oggetto di vari brevetti, tra cui per esempio il brevetto GB-B-2.177.079 (analogamente, il brevetto GB-B-2.177.080 riguarda la purificazione di azoto, e i brevetti US 5.558.844 e 5.556.603 riguardano la

purificazione di idrogeno). Secondo questo brevetto, l'argon viene purificato facendolo passare attraverso un letto di un materiale getter (una lega a base di zirconio, vanadio e ferro) mantenuto ad una temperatura compresa tra 350 e 450 °C; in alternativa, sono comunemente impiegati purificatori che lavorano a temperatura ambiente, basati sull'impiego di nichel generalmente disperso su un supporto ad alta area superficiale, come per esempio allumina o setacci molecolari. Con questi metodi si riesce a ridurre il contenuto di impurezze al di sotto di 1 parte per miliardo (ppb, equivalenti ad una molecola di impurezza per  $10^9$  molecole di argon).

In queste condizioni risulta anche necessario avere la possibilità di controllare la purezza del gas e la sua costanza nel tempo, per rilevare incrementi della concentrazione di impurezze, dovute per esempio ad anomalie di funzionamento del purificatore, perdite di tenuta delle linee di gas o altro.

Una tecnica particolarmente interessante per effettuare questa analisi è la spettroscopia di mobilità ionica, meglio nota nel settore con il nome inglese «Ionization Mobility Spectrometry» o con la sigla IMS (la stessa sigla viene usata anche per lo strumento con cui la tecnica viene attuata, indicando in questo caso «Ionization Mobility Spectrometer»). L'interesse per questa tecnica deriva dalla sua elevatissima sensibilità, associata a dimensioni e costi dello strumento contenuti; operando in condizioni appropriate si possono rilevare specie in fase gas o vapore in un mezzo gassoso in quantità dell'ordine dei picogrammi (pg, cioè  $10^{-12}$  grammi), o in concentrazioni dell'ordine delle parti per trilione (ppt, equivalenti ad una molecola di sostanza in analisi per  $10^{12}$  molecole di gas del campione). Strumenti IMS e metodi di analisi in cui questi sono impiegati sono descritti, per esempio, nei brevetti USA 5.457.316 e 5.955.886, a nome della ditta americana PCP Inc.

Uno strumento IMS è costituito essenzialmente da una zona di reazione, una

zona di separazione ed un rivelatore di particelle cariche.

Nella zona di reazione avviene la ionizzazione del campione comprendente i gas o vapori da analizzare in un gas di trasporto, comunemente per mezzo di radiazioni beta emesse da  $^{63}\text{Ni}$ . La ionizzazione avviene principalmente a carico del gas di trasporto con la formazione dei cosiddetti «ioni reagenti», la cui carica viene poi distribuita sulle specie presenti in funzione delle loro affinità elettroniche o protoniche o dei loro potenziali di ionizzazione. Per una illustrazione dei principi (alquanto complessi) di trasferimento di carica che stanno alla base della tecnica di spettrometria di mobilità ionica si può fare riferimento al libro «Ion Mobility Spectrometry», di G. A. Eiceman e Z. Karpas, pubblicato nel 1994 da CRC Press.

La zona di reazione è divisa da quella di separazione da una griglia, che mantenuta ad un potenziale opportuno evita che gli ioni prodotti nella zona di reazione accedano a quella di separazione. L'istante in cui il potenziale della griglia viene annullato, consentendo l'immissione degli ioni nella zona di separazione, determina il «tempo zero» dell'analisi. La zona di separazione comprende una serie di elettrodi che creano un campo elettrico tale da trasportare gli ioni dalla zona di reazione verso il rivelatore. Questa zona è mantenuta a pressione atmosferica: la velocità di moto degli ioni dipende quindi dal campo elettrico e dalla sezione d'urto degli stessi nel mezzo gassoso. Registrando la lettura di corrente del rivelatore di particelle in funzione del tempo trascorso da un tempo zero, si ottengono picchi corrispondenti al cosiddetto tempo di volo, dei diversi ioni presenti; dalla determinazione della durata del tempo di volo è possibile risalire alla presenza delle sostanze oggetto dell'analisi.

Nonostante la semplicità concettuale, l'applicazione della tecnica presenta alcune difficoltà nell'interpretazione dei risultati dell'analisi.



Lo strumento, analogamente ai cromatografi, fornisce come risultato dell'analisi i tempi di attraversamento (tempi di volo nel caso dell'IMS) degli ioni corrispondenti alle specie presenti, ma non dà indicazioni sulla natura chimica dello ione corrispondente ad ogni picco.

Per l'attribuzione di ogni picco ad uno specifico ione si può collegare l'IMS ad uno spettrometro di massa, che consente di determinare la natura chimica di ogni ione, ma in questo modo si rinuncia ai vantaggi di basso costo e compattezza prima visti.

In alternativa, si può ricorrere a prove di calibrazione, in cui si usa un campione costituito da un gas di trasporto estremamente puro contenente la sostanza oggetto dell'analisi, e si determina il tempo di volo di quest'ultima. L'analisi in condizioni reali è però complicata dal fatto che le varie specie ioniche presenti possono dare luogo a fenomeni di trasferimento di carica tra loro o con molecole neutre presenti, così che i tempi di volo determinati possono essere quelli caratteristici di specie differenti da quelle di cui si vuole determinare la presenza.

Un possibile metodo per superare i problemi incontrati nelle analisi reali consiste nell'aggiungere al gas campione una sostanza specifica, detta gas dopante, la quale, secondo vari meccanismi, ottiene l'effetto di diminuire la sensibilità della misura verso specie diverse da quella oggetto dell'analisi. Come esempi di applicazione pratica del metodo del gas dopante si possono citare il brevetto US 4.551.624 relativo all'aggiunta di chetoni o gas alogenati al gas da analizzare, i brevetti US 5.032.721 e US 5.095.206 relativi, rispettivamente, all'uso di fenoli e di biossido di zolfo nell'analisi di gas acidi, e il brevetto US 5.238.199 relativo all'uso di ammine nell'analisi del biossido di cloro. Il metodo del gas dopante ha però l'inconveniente di richiedere l'aggiunta al sistema di un serbatoio di questo gas e di

mezzi per il suo dosaggio nella miscela gassosa, portando così ad una complicazione del sistema di misura basato sullo strumento IMS.

Nei metodi non basati sull'impiego di un gas dopante la possibilità di effettuare un'analisi quantitativa è vincolata alla presenza di uno ione reagente. Come descritto in precedenza, lo ione reagente è generalmente uno ione corrispondente al gas presente in maggior quantità nella miscela. Lo ione reagente formato nella zona di ionizzazione trasferisce poi la carica alle altre specie presenti secondo equilibri chimici complessi. All'aumentare della concentrazione di impurezze, aumenta la quantità di carica trasferita dallo ione reagente a queste, fino ad arrivare all'esaurimento del primo. Nello spettro IMS questo meccanismo viene riflesso dall'aumentare dell'intensità dei picchi relativi alle impurezze e dalla contemporanea diminuzione dell'intensità del picco dello ione reagente, comunemente indicato nel settore con la definizione inglese "Reactant Ion Peak" o RIP, fino alla sua estinzione. Quando si arriva a questa condizione, ovviamente la concentrazione di ioni relativi alle impurezze e l'intensità dei relativi picchi nello spettro non aumentano più anche all'aumentare dell'effettiva concentrazione di impurezze e non è quindi più possibile effettuare un'analisi IMS quantitativa per questa via. In presenza di acqua in argon, l'estinzione del RIP si ha per concentrazioni di circa 10-15 ppb; all'attuale stato della tecnica, questo valore rappresenta quindi il limite massimo di misura di questa impurezza nell'argon con la tecnica IMS.

Scopo della presente invenzione è pertanto quello di fornire un metodo esente da tali inconvenienti, ovvero un metodo che consenta di misurare concentrazioni di acqua maggiori di 15 ppb. Detto scopo viene conseguito con un metodo le cui caratteristiche principali sono specificate nella prima rivendicazione ed altre caratteristiche sono specificate nelle rivendicazioni successive.



Grazie al calcolo del rapporto tra le intensità di picchi rilevati in determinate posizioni temporali nel segnale proveniente da uno strumento IMS, il metodo secondo la presente invenzione consente di misurare con precisione concentrazioni di acqua in argon almeno fino a 30 ppb; la misura dell'intensità dei picchi nella pratica generalmente consiste nella misura della loro area.

Inoltre, il metodo secondo la presente invenzione, applicato all'argon ultrapuro impiegato nell'industria dei semiconduttori (così come ad idrogeno, azoto ed elio), non richiede né gas dopanti né processi di purificazione del gas prima dell'analisi IMS, salvo quando lo stesso gas presenti impurezze in concentrazioni relativamente elevate, generalmente superiori a circa 10 ppb per ogni impurezza.

Secondo un particolare aspetto dell'invenzione, il calcolo della concentrazione di acqua può essere eseguito in maniera automatica utilizzando una formula logaritmica che può essere implementata facilmente in mezzi di calcolo elettronici, ad esempio in un personal computer.

Ulteriori vantaggi e caratteristiche del metodo secondo la presente invenzione risulteranno evidenti agli esperti del ramo dalla seguente descrizione dettagliata e non limitativa di una sua forma realizzativa con riferimento agli annessi disegni in cui:

- la figura 1 mostra una vista schematica dello strumento che realizza il metodo secondo la presente invenzione;
- la figura 2 mostra alcuni spettri ottenuti attraverso lo strumento di figura 1; e
- la figura 3 mostra diagrammi di prova dello strumento di figura 1.

Facendo riferimento alla figura 1, si vede che uno strumento IMS 10 comprende in modo noto una zona di reazione 11 ed una zona di separazione 12, le quali sono divise da una griglia 13. I gas immessi nella zona di reazione 11 vengono ionizzati ad opera di una sorgente di radiazioni (non mostrata in figura), per esempio  $^{63}\text{Ni}$ . Gli ioni

così prodotti vengono guidati nella zona di separazione 12 dove, ad opera di elettrodi (non mostrati in figura) disposti opportunamente lungo le pareti della stessa zona, sono accelerati verso un rivelatore di ioni 14. Il moto degli ioni nella zona di separazione 12 è schematizzato in figura dalle frecce. Il gas da analizzare viene immesso nello strumento IMS 10 attraverso un condotto di alimentazione 15. La velocità di moto verso il rivelatore di ioni 14 è rallentata dalla presenza di un flusso in controcorrente di argon puro nella zona 12. A tale scopo lo strumento IMS 10 comprende almeno un condotto 16 per immettere argon nella zona di separazione 12 dalla parte del rivelatore 14. Quest'ultimo è collegato ad un convertitore 17 che trasforma l'andamento nel tempo del segnale elettrico del rivelatore 14 in un segnale analogico o digitale che può essere a sua volta visualizzato su un visore e/o stampante 18 mediante uno spettro 19 che rappresenta il risultato dell'analisi.

I condotti 15 e 16 sono preferibilmente realizzati secondo le tecniche usuali della tecnologia dei gas puri, che generalmente prevedono l'impiego di tubature in acciaio elettropulite per assicurare degasaggi estremamente limitati da parte delle pareti interne dei condotti stessi.

Secondo l'invenzione, il gas da analizzare viene introdotto nella zona di reazione 11 dello strumento IMS 10 e sottoposto ad analisi secondo la modalità tipica di questa tecnica, cioè impiegando nella zona di separazione 12 dello strumento IMS 10 un controflusso di un gas che non interferisce con la misura, in particolare argon; come spiegato in dettaglio nel seguito, dalla conoscenza dei parametri della prova è nota la posizione nello spettro (in millisecondi, ms) del picco dovuto all'argon, ovvero del RIP; quando il sistema di misura rileva l'estinzione del RIP, vengono cercati due picchi corrispondenti a due diverse specie ioniche relative all'acqua; dal confronto tra le intensità di questi due picchi, si calcola la concentrazione di acqua



nell'argon, in particolare mediante una formula logaritmica.

La posizione del RIP, così come di ogni altro picco in uno spettro IMS dipende dai parametri fisici con cui viene condotta l'analisi. In particolare, il parametro più importante è la temperatura del gas nella zona di separazione: variazioni sensibili di temperatura rispetto ad una temperatura di riferimento possono portare alla variazione dei rapporti tra le posizioni temporali di diversi picchi nello spettro, rendendo impossibile l'analisi. Un secondo parametro importante è il rapporto tra campo elettrico applicato e pressione di gas nella zona di separazione; variazioni di questo rapporto causano variazioni proporzionali delle posizioni di tutti i picchi dello spettro, così che lo spettro risulta "compresso" o "espanso", pur mantenendo i rapporti tra le posizioni dei diversi picchi. Per comodità è comunque preferibile che i tempi di volo rimangano fissi, per facilitare il riconoscimento dei vari picchi. Infine, lo spettro è influenzato dal rapporto tra flusso di gas in analisi e flusso di gas in controcorrente, anche se in misura minore di quanto avviene con i parametri precedenti. I due picchi relativi all'acqua importanti per il metodo dell'invenzione sono quelli corrispondenti rispettivamente agli ioni  $H_3O^+$  e  $(H_2O)_2^+$ . Per conoscere la posizione temporale di questi due picchi è quindi necessario effettuare una prova IMS orientativa nelle stesse condizioni dell'analisi reale, con un contenuto di acqua nell'argon tale da non portare all'estinzione del RIP. In questo modo si ottiene uno spettro completo: la presenza del RIP consente di attribuire gli altri picchi alle specie corrispondenti, corrispondenza che viene mantenuta nell'analisi reale (in assenza di RIP).

### **ESEMPIO**

L'invenzione verrà ulteriormente illustrata dal presente esempio, relativo ad una serie di prove di analisi di acqua a diverse concentrazioni in argon. In tutte le prove, il flusso di miscela gassosa in entrata nello strumento IMS 10 è mantenuto uguale a 0,5

litri al minuto e la temperatura del gas è di 110 °C. La ionizzazione del campione avviene ad opera di una sorgente radioattiva di  $^{63}\text{Ni}$ . Gli ioni così formati vengono neutralizzati sulla griglia 13 fino a quando il potenziale di questa viene annullato consentendo il loro ingresso nella zona di separazione 12. Il tempo di annullamento del potenziale di griglia è di 200 microsecondi ( $\mu\text{s}$ ) in ogni prova. Le prove sono svolte con uno strumento IMS 10 in cui la lunghezza della zona di separazione 12 è di 8 cm; in tutte le prove il campo elettrico di accelerazione è uguale a 128 V/cm. Da prove orientative preliminari si è ricavato che in queste condizioni i tempi di volo tipici delle specie presenti nelle prove sono generalmente compresi tra 15 e 30 millisecondi (ms); inoltre, con una prova apposita è stato determinato che in queste condizioni i picchi di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  sono compresi rispettivamente tra 15,5 e 17 ms e tra 17 e 19 ms (con massimi rispettivamente a circa 16 e 17,8 ms). I risultati di tutte le prove sono riportati in spettri 19 in cui si hanno picchi aventi un'area proporzionale alla concentrazione di un dato ione in funzione del tempo di volo dello stesso. L'intensità dei picchi è data in volt (V), mentre la trasformazione della corrente direttamente misurata dal rivelatore 14 (numero di ioni che collidono sul rivelatore nell'unità di tempo) in volt è operata dal convertitore 17. Il controflusso di argon puro proveniente dal condotto 16 ha una portata di 2 litri al minuto. In generale, il rapporto tra la portata del flusso del gas da analizzare e del controflusso di argon puro può variare tra 1:10 e 1:1.

La figura 2 mostra una pluralità di spettri sovrapposti ottenuti analizzando con lo strumento IMS 10 una corrispondente pluralità di miscele di acqua, argon e minime impurezze, nelle quali varia solo la concentrazione di acqua. Lungo l'asse delle ascisse è indicato il tempo di volo degli ioni in millisecondi, mentre lungo l'asse delle ordinate è indicato un valore proporzionale all'intensità del segnale emesso dal

rivelatore di ioni 14, ad esempio una tensione espressa in volt. I numeri presenti all'interno del grafico distinguono invece i vari spettri in funzione della concentrazione di acqua espressa in ppb presente nel gas immesso nello strumento IMS 10.

Come si può notare, senza la presenza di acqua, ovvero con 0 ppb di acqua, il relativo spettro (indicato con una linea spessa) presenta 4 picchi A, C, D ed E, l'ultimo dei quali è il più alto. L'ultimo picco E, che nelle condizioni della presente prova si trova nell'intervallo di tempo compreso tra 23 e 25 ms, corrisponde al picco degli ioni  $\text{Ar}^+$ , ovvero al RIP, mentre gli altri picchi A, C e D, compresi rispettivamente negli intervalli di tempo tra 15,5 e 17 ms, 19 e 21 ms, nonché 21 e 23 ms corrispondono agli ioni delle impurezze presenti nella miscela di gas. In particolare, il picco nel primo intervallo di tempo A è causato dagli ioni di  $\text{H}_3\text{O}^+$ , il secondo picco C è causato dagli ioni delle impurezze ed il terzo picco D dagli ioni di  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Gli ioni di  $\text{H}_2\text{O}^+$  ed  $\text{H}_3\text{O}^+$  dei picchi A e D sono dovuti a minime concentrazioni d'acqua che non possono essere eliminate dalla miscela di gas in ingresso.

Aumentando a 5 ppb la concentrazione di acqua nella miscela di gas e mantenendo inalterate le altre variabili della prova, si può notare come le altezze dei picchi C ed E si riducano notevolmente, così come anche l'altezza del picco D si riduce leggermente, mentre aumenta l'altezza del picco A. Nell'intervallo di tempo tra 17 e 19 ms si distingue inoltre un nuovo picco B che è causato dagli ioni  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . A 5 ppb i picchi A e B hanno altezze simili tra loro e comunque maggiori dei restanti picchi C, D ed E.

Aumentando la concentrazione di acqua nella miscela da 5 ppb fino a circa 30 ppb, aumenta l'altezza del picco B, mentre quella del picco A si riduce ed i picchi C,

D ed E sostanzialmente scompaiono. In particolare, intorno ai 18 ppb di acqua l'altezza del picco A è uguale a quella dello stesso picco con 0 ppb di acqua.

Aumentando ulteriormente la concentrazione di acqua nella miscela oltre 30 ppb, il sistema si satura e rimane il solo picco B con una altezza costante.

Come detto, le posizioni dei picchi A e B erano state predeterminate con una prova orientativa, risultando negli intervalli di tempo tra 15,5 e 17 ms e tra 17 e 19 ms. Valutando le intensità di questi picchi, ed in particolare la loro area, si ricavano i corrispondenti livelli del segnale misurato dal rivelatore di ioni 14. Facendo un rapporto tra tali livelli è possibile determinare la concentrazione di acqua contenuta del gas in analisi. In particolare, per concentrazioni di acqua inferiori a 30 ppb, si è trovato che tale rapporto può essere espresso con la seguente formula:

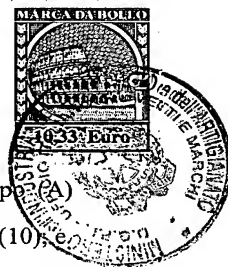
$ppb_{H_2O} = K \ln ((HB + HA) / HA)$ , in cui:

- $ppb_{H_2O}$  è la concentrazione di acqua,
- K è una costante positiva,
- HA è l'area del picco A, e
- HB è l'area del picco B.

In figura 3 è mostrato un grafico comprendente la variazione nel tempo (ascisse) di due diagrammi sovrapposti della concentrazione di acqua (ordinate). Il primo diagramma, formato da una linea continua, mostra la concentrazione di acqua effettivamente presente in una miscela di riferimento immesso nello strumento IMS 10, mentre il secondo diagramma, formato da una serie di punti, mostra la concentrazione di acqua misurata mediante il metodo sopra descritto. Come si può notare, l'andamento del secondo diagramma segue sostanzialmente quello del primo diagramma fino a 30 ppb, mentre differisce oltre questa concentrazione, nella quale lo strumento va in saturazione.

## RIVENDICAZIONI

1. Metodo per misurare mediante spettroscopia di mobilità ionica la concentrazione di acqua in argon, idrogeno, azoto e elio, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi operative:
  - immettere la miscela di gas da analizzare in uno strumento IMS (10) con un controflusso di gas puro;
  - ricavare un segnale (19) variabile nel tempo e proporzionale al numero degli ioni rilevati da un rivelatore di ioni (14) dello strumento IMS (10);
  - determinare due intervalli di tempo (A, B) corrispondenti ai tempi di volo nello strumento IMS (10) degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  presenti nella miscela di gas;
  - ricavare i picchi di tale segnale (19) nei due intervalli di tempo (A, B) determinati;
  - calcolare la concentrazione di acqua nella miscela di gas in funzione del rapporto tra l'intensità dei due picchi ricavati nel segnale (19).
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la concentrazione di acqua nel gas in analisi viene calcolata mediante la seguente formula:
$$\text{ppb}_{\text{H}_2\text{O}} = K \ln ((\text{HB} + \text{HA}) / \text{HA}),$$
 in cui:
  - $\text{ppb}_{\text{H}_2\text{O}}$  è la concentrazione di acqua in ppb,
  - K è una costante positiva,
  - HA è l'intensità del picco del segnale (19) nell'intervallo di tempo (A) corrispondente ai tempi di volo degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  nello strumento IMS (10),
  - HB è l'intensità del picco del segnale (19) nell'intervallo di tempo (B) corrispondente ai tempi di volo degli ioni  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  nello strumento IMS (10).




3. Metodo secondo la rivendicazione 2, in cui come misura di detta intensità dei picchi viene impiegata l'area degli stessi.
4. Metodo secondo la rivendicazione 2, in cui come misura di detta intensità dei picchi viene impiegata l'altezza degli stessi.
5. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che i due intervalli di tempo (A, B) corrispondenti ai tempi di volo nello strumento IMS (10) degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  sono determinati con una prova orientativa preliminare effettuata con valori dei parametri operativi uguali a quelli impiegati nell'analisi reale.
6. Metodo secondo la rivendicazione 5 in cui detti parametri operativi comprendono almeno la temperatura della miscela di gas in analisi.
7. Metodo secondo la rivendicazione 6 in cui detti parametri operativi comprendono anche il campo elettrico nella zona di separazione (12) dello strumento IMS (10).
8. Metodo secondo una delle rivendicazioni da 5 a 7, caratterizzato dal fatto che l'analisi viene svolta con gas alla temperatura di 110 °C e con un campo elettrico nella zona di separazione (12) di 128 V/cm, e i due intervalli di tempo (A, B) corrispondenti ai tempi di volo nello strumento IMS (10) degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  sono compresi tra 15,5 e 17 ms (A) e tra 17 e 19 ms (B).

pp. SAES GETTERS S.p.A.

Il mandatario

MI/012125/IN/AMP

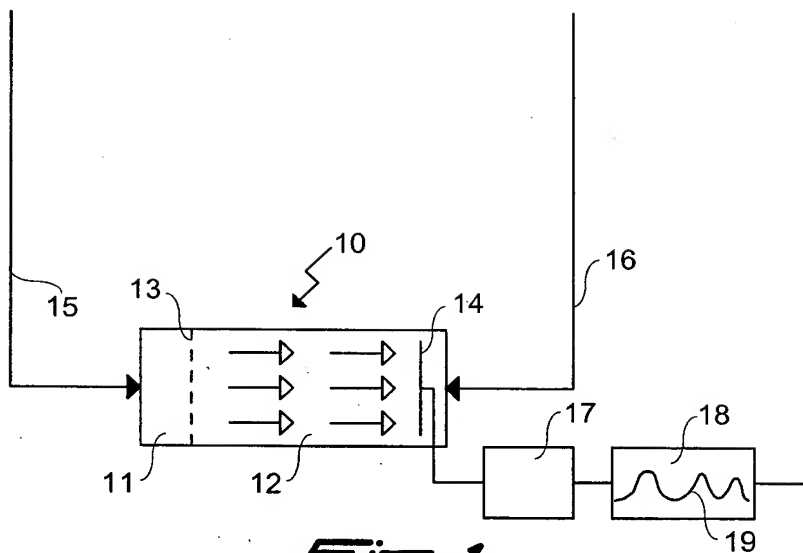
  
Ing. Silvano ADORNO  
N. 178 BM

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)





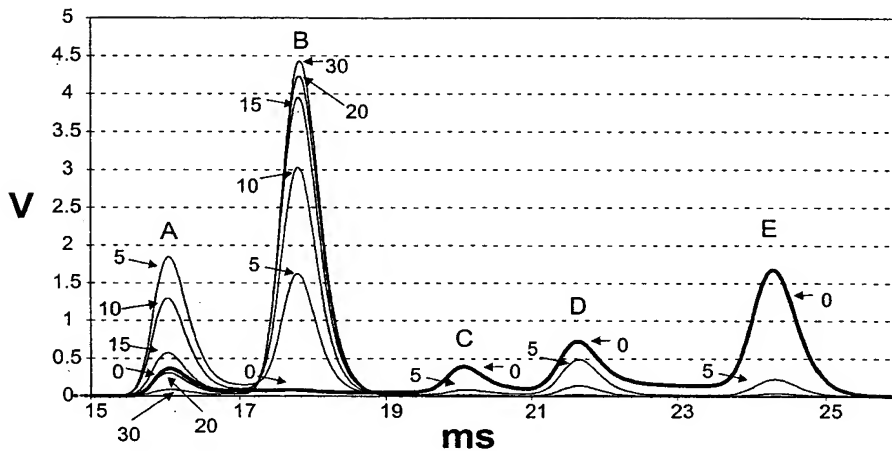
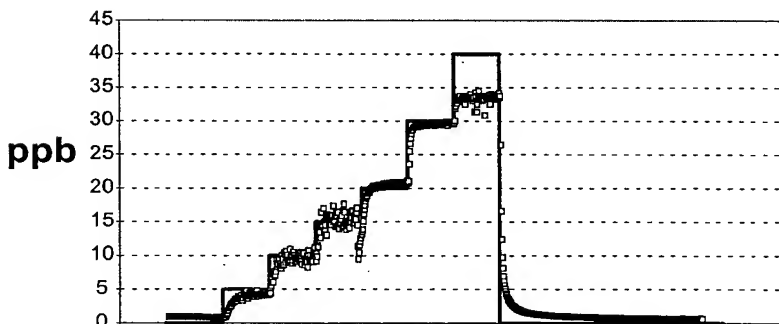
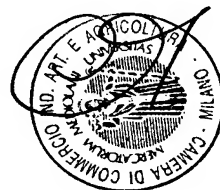
MI2001A001193



Società Italiana Brevetti S.p.A. - Milano

Il Mandatario: *[Signature]*

Ing. Silvano ADORNO  
N° iscr. Albo 178 BM

*Fig. 2**Fig. 3*

Title: Method For Measuring The Concentration of Water..  
Inventor: Luca PUSTERLA et al.  
Exp. Mail No.:EV312205747US  
Atty. Doc.: 206023.0170/170US

Cust. No.: 000570  
(BX2390M)